

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 721 319

②1 N° d'enregistrement national :

94 07473

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 L 23/16, 23/10, C 08 J 3/12, B 29 C 41/18B 29 L 31:30

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.06.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.12.95 Bulletin 95/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : REYDEL (Société Anonyme) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Valligny Dominique.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bouju Derambure Bugnion S.A.

⑤4 Composition de poudre élastomère polyoléfinique, son procédé de fabrication, article moulé obtenu par sa mise en œuvre.

⑤7 L'invention concerne une composition de poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (slush molding).

Elle comprend:

- de l'ordre de 95 à 75 parties en poids d'une matrice comprenant un mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène;
- de l'ordre de 5 à 25 parties en poids d'une résine ayant un début de plage de fusion supérieur à 140° C et/ou un point de ramollissement bille/anneau supérieur à 125° C;
- au moins un agent de démoulage interne dans une quantité comprise entre 0,1 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange constitué par ladite matrice et ladite résine.

FR 2 721 319 - A1



"Composition de poudre d'élastomère polyoléfinique,
son procédé de fabrication, article moulé
obtenu par sa mise en oeuvre"

5

L'invention concerne une composition de
poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des
peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de
poudre sur un moule chaud (par la suite, procédé de
10 slush molding). L'invention concerne également un
article moulé obtenu par la mise en oeuvre de cette
composition ainsi qu'un procédé de fabrication de cette
composition.

Plus particulièrement l'invention concerne
15 une composition d'un élastomère polyoléfinique
comprenant un mélange d'additifs provoquant une
synergie pour obtenir des peaux par le procédé de slush
molding, sur un matériel conventionnel (moule en nickel
électroformé et chauffé par un système à air chaud),
20 peaux conformes aux cahiers des charges fonctionnels de
certains constructeurs automobiles utilisés
actuellement pour valider des peaux en slush PVC.

Le slush molding est une technique utilisée
pour la fabrication de peaux pour planches de bord,
25 panneaux de porte, consoles, piliers ABC, etc... dans
le domaine automobile. Dans le but de recycler ces
articles et de protéger l'environnement, l'utilisation
du PVC pourrait devenir interdite. En effet, dans la
mise en décharge des voitures, la combustion du PVC
30 provoque des émanations de fumées acides qui
contaminent l'air si les fumées ne sont pas
adéquatement traitées. La suppression de l'utilisation
du PVC dans cette technique permettrait de contribuer à
la protection de l'environnement.

35 De plus, l'utilisation de polymère à base de

polypropylène pour le procédé de slush molding permet de poser le premier jalon pour l'obtention de planches de bord moussées, à design libre, monomatériau. La réalisation d'une planche de bord monomatériau, basée sur le polypropylène (PP), par exemple : insert PP / mousse de billes de PP expansées / slush molding PP, contribuerait fortement à faciliter le recyclage.

Actuellement, les peaux de planches de bord à base de polypropylène, ne sont réalisables qu'avec le procédé de thermoformage, positif ou négatif. En thermoformage positif, le décor surfacique de la peau (grain type cuir, logo, inscriptions, ...) existe sur la feuille avant l'opération de thermoformage, tandis qu'en thermoformage négatif le décor surfacique est donné à la feuille par l'intermédiaire du moule.

Dans les deux cas, thermoformages positif et négatif, le procédé limite la forme (design) des planches de bord. Comme le thermoformage consiste à emboutir avec un poinçon une feuille préalablement chauffée, la hauteur maximum de thermoformage dépend de l'épaisseur de la feuille initiale. Donc pour respecter des critères technico-économiques, l'épaisseur de la feuille doit être fine ce qui implique que le procédé de thermoformage ne permet de réaliser que des formes limitées possédant ainsi des contraintes résiduelles.

Au contraire, le procédé de slush molding permet d'obtenir des peaux sans contraintes résiduelles, ce qui par ailleurs permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant. En outre, les peaux en PVC fabriquées par le procédé de slush molding présentent le défaut d'avoir un fort taux de matières volatiles, ce qui s'explique parce que les plastifiants

du PVC se volatilisent puis se recondensent sur la vitre du pare-brise, ce qui peut perturber la vue du conducteur. Des études effectuées par la Demanderesse démontrent que les taux de matières volatiles mesurés sur les peaux en slush polypropylène sont beaucoup plus faibles que ceux mesurés sur les peaux en slush PVC.

On connaît le document EP - A - 0 482 778 qui décrit des mélanges en extrudeuse de polypropylène et de caoutchouc (éthylène-propylène, éthylène-propylène-diène monomère, par la suite : EPR et EPDM, respectivement). Ce type de matériau a aussi été développé pour être utilisé sur du matériel conventionnel de slush molding comme précédemment décrit (machines et moules). Dans ce document, pour permettre à la poudre de fondre sur le moule de nickel, on introduit des huiles dans le mélange. Par exemple, ce document préconise l'emploi de 30 à 120 parties en poids d'huile paraffinique pour 100 parties en poids de caoutchouc éthylène α -oléfine ayant une viscosité Mooney (ML 100° C) entre 200 à 300 selon ASTM D-927-57T. Puis, entre autre pour satisfaire à la résistance thermique de la peau finie ainsi que pour éviter un taux de matières volatiles excessif, ou même une exudation de l'huile, les auteurs de ce document introduisent dans le mélange des agents de réticulation du caoutchouc, préférentiellement des peroxydes organiques. Enfin, pour pouvoir facilement démouler la peau et donc conserver un bel aspect de la peau après l'opération de démoulage, les auteurs préconisent l'emploi d'un agent de démoulage externe (déposé sur le moule) comme le diméthylpolysiloxane ou l'emploi d'un agent de démoulage interne (introduit dans la matière plastique lors du mélange ou juste avant l'opération de broyage) comme le méthylpolysiloxane. La quantité proposée d'agent de démoulage interne est de 2 parties

en poids ou moins pour 100 parties en poids de composition élastomérique.

Les principaux inconvénients de ce document sont les suivants :

- 5 - nécessité du mélange du polypropylène avec son caoutchouc ;
- risque d'un taux de matières volatiles important dû à l'emploi d'huile dans la peau, et nécessité de réticuler le caoutchouc ;
- 10 - nécessité d'utiliser des polysiloxanes pour faciliter l'opération de démoulage, ce qui crée un risque de pollution pour d'autres ateliers de l'usine lors d'une activité industrielle du slush molding polypropylène (spécialement vis-à-vis des ateliers de
- 15 peinture) et surtout ce qui rend impossible le laquage ultérieur des peaux, celles-ci, en sortie de moule, ne satisfaisant pas complètement le cahier des charges au niveau de la matité/brillance, de la résistance rayure/abrasion, et de la résistance aux solvants
- 20 (spécialement l'heptane).

L'invention a donc pour objet de pallier les inconvénients de l'état de la technique et notamment a pour objet une composition de poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des peaux par le procédé de

25 slush molding qui remplisse le cahier des charges notamment au niveau de la matité/brillance, de la résistance rayure/abrasion, et de la résistance aux solvants.

Un autre objet de la présente invention est

30 une telle composition dans laquelle les constituants employés ont des tensions de vapeur largement inférieures à celles des huiles et des plastifiants ce qui diminue le risque d'un taux de matières volatiles important en conditions réelles d'utilisation et dans

35 le temps.

Un autre objet de la présente invention est une telle composition qui ne nécessite pas un mélange de polypropylène avec son caoutchouc.

5 Un autre objet de la présente invention est une telle composition permettant le laquage ultérieur des peaux obtenues par le procédé de slush molding, de préférence un laquage polyuréthane.

10 Un autre objet de la présente invention est une telle composition avec laquelle une opération de pulvérisation d'un composé attaquant la matière plastique (primer) n'est pas obligatoirement nécessaire pour obtenir une bonne adhésion de la laque polyuréthane sur la peau.

15 Un autre objet de la présente invention est une telle composition qui évite les difficultés de démoulage des parties en contre dépouille et également l'apparition de blanchiment aux endroits où la peau obtenue est pliée;

20 Un autre objet de la présente invention est une telle composition qui évite l'exudation des faibles masses moléculaires du caoutchouc (partie amorphe) lors de la mise en oeuvre de la composition conforme à l'invention dans le procédé de slush molding.

25 Un autre objet de la présente invention est un article moulé qui remplit notamment le cahier des charges des constructeurs automobiles.

Enfin, un autre objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'une composition conforme à l'invention.

30 A cet effet l'invention propose une composition de poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud, caractérisée en ce qu'elle comprend :

35 - de l'ordre de 95 à 75 parties en poids, de

préférence de l'ordre de 85 à 90 parties en poids d'une matrice comprenant un mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène ;

- de l'ordre de 5 à 25 parties en poids, de
5 préférence de l'ordre de 10 à 15 parties en poids d'une résine ayant un début de plage de fusion supérieur à 140° C et/ou un point de ramollissement bille/anneau supérieur à 125° C, ladite résine ayant notamment pour
10 fonction d'éviter l'exudation des faibles masses moléculaires du caoutchouc ;

- au moins un agent de démoulage interne choisi notamment parmi ceux rendant possible le laquage ultérieur des peaux obtenues par ledit procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule
15 chaud, ledit agent de démoulage interne étant dans une quantité comprise entre 0,1 et 5 parties en poids, de préférence entre 0,2 et 1 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange constitué par ladite matrice et ladite résine.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, le mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène comprend de l'ordre de 40 à 95 % en poids, de préférence de l'ordre de 70 à 80 % en poids de caoutchouc éthylène-propylène.

25 La résine est un mélange comprenant du polypropylène et du caoutchouc partiellement réticulé.

L'agent de démoulage interne est choisi dans le groupe comprenant le stéarate de calcium et l'éthylène bis-amides seuls ou en mélange entre eux.

30 L'invention concerne également un article moulé, caractérisé en ce qu'il est obtenu par la mise en oeuvre d'une composition selon l'invention.

L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'une composition selon l'invention,
35 caractérisée en ce que

- on effectue le mélange des constituants de la composition au moyen d'une extrudeuse, notamment une extrudeuse bi-vis co-rotative ;

5 - on effectue un broyage cryogénique des granulés du mélange dans des conditions telles que l'on obtienne une granulométrie maximale de poudre de l'ordre de 300 μm .

10 L'invention propose également une composition, un article moulé, un procédé de fabrication de la composition qui comprennent, en combinaison, toutes ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-dessous.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit.

 L'invention concerne donc une composition de poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des peaux par le procédé de slush molding. Elle comprend :

20 - de l'ordre de 95 à 75 parties en poids, de préférence de l'ordre de 85 à 90 parties en poids d'une matrice comprenant un mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène ;

25 - de l'ordre de 5 à 25 parties en poids, de préférence de l'ordre de 10 à 15 parties en poids d'une résine ayant un début de plage de fusion supérieur à 140° C et/ou un point de ramollissement bille/anneau supérieur à 125° C, ladite résine ayant notamment pour fonction d'éviter l'exudation des faibles masses moléculaires du caoutchouc ;

30 - au moins un agent de démoulage interne choisi notamment parmi ceux rendant possible le laquage ultérieur des peaux obtenues par ledit procédé de moulage par écoulement libre sur un moule chaud, ledit agent de démoulage interne étant dans une quantité
35 comprise entre 0,1 et 5 parties en poids, de préférence

entre 0,2 et 1 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange constitué par ladite matrice et ladite résine.

5 Le polymère de base utilisé est un mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc EPR. Le contenu de caoutchouc EPR est compris entre 40 % et 80 %, de préférence entre 70 % et 80 %.

10 L'utilisation d'un mélange avec moins de 40 % de caoutchouc EPR donne une matrice trop rigide pour l'application slush molding, c'est-à-dire des difficultés de démoulage des parties en contre dépouille et aussi l'apparition de blanchiment aux endroits où la peau obtenue est pliée, caractéristique des feuilles à matrice polypropylène.

15 Au delà de 80 % en EPR, les produits ne sont pas connus.

La matrice de la composition conforme à l'invention comprend en % en poids :

20 a) 20 à 40 % d'un homopolymère cristallin de polypropylène ou d'un copolymère cristallin de propylène avec 2 à 5 % d'éthylène.

25 b) 60 à 80 % d'une fraction copolymère contenant 60 à 85 % de propylène et 15 à 40 % d'éthylène, ayant une solubilité dans le xylène entre 100 % et 80 % à 20° C.

30 Ces compositions ont des indices de fusion (ASTM D 1238L) compris entre 15 et 100g/10 minutes. L'indice de fusion utilisé pour l'application de slush molding est de préférence compris entre 25 et 50g/10 minutes. Les caractéristiques thermomécaniques de la matrice choisie pour la composition selon l'invention sont les suivantes :

Indice de fusion (230° C/2,16kg)

ASTM D 1238L

25g/10min

35 Densité

	ASTM D 1505	0,89g/cm ³
	Module en flexion	
	ASTM D 790	70MPa
	Contrainte au seuil d'écoulement	
5	ASTM D 638	4,5MPa
	Elongation à la rupture	
	ASTM D 638	> 450 %
	Résistance au choc sur barreau entaillé	
	ASTM D 256	
10	à 23° C	> 500J/m
	à 0° C	> 500J/m
	Température de déflexion à la chaleur (HDT)	
	ASTM D 648	44° C
15	Pour formuler à partir de cette matrice, on introduit le polymère de base dans une extrudeuse, de préférence bi-vis, avec un ensemble d'agents antioxydants mis au point pour l'application spécifique du slush molding et la quantité voulue de pigments en	
20	fonction de la couleur souhaitée.	
	L'utilisation de cette matière dans l'application slush molding a rapidement fait apparaître la nécessité d'éviter l'exudation des faibles masses moléculaires du caoutchouc (partie	
25	amorphe). En effet, cette fraction de la matière correspond à la quantité de matière retirée par une extraction à l'heptane pur, à 20° C, extraction	
	réalisée sur les granulés assimilables à des sphères de diamètre 5mm comme sur la poudre de cette même matière	
30	avec un broyage à 300µm, durant 24 heures.	
	Pour les deux granulométries, la fraction extraite correspond à environ 10 % à 15 % de la masse totale de l'échantillon. Cette fraction extraite étant	
35	principalement amorphe, elle est d'aspect poisseux et collant, et a une plage de "fusion" comprise entre	

70° C et 100° C. Cette "fusion" correspond au passage d'un état solide à un état pâteux gélifié.

Les inconvénients de cette fraction extraite sont de diminuer fortement la facilité de démoulage des
5 peaux en se mettant à l'interface matière/moule et donc d'encrasser très rapidement le moule. Pour éliminer ce phénomène, la Demanderesse a introduit dans la composition différents types de résines choisies dans le groupe comprenant les caoutchoucs EPDM et EPR non
10 réticulés ou partiellement réticulés, les polypropylènes contenant des caoutchoucs partiellement ou complètement réticulés, pour retenir les faibles masses moléculaires à l'intérieur de la matrice durant le process de slush molding et éviter aussi leur
15 exudation postérieurement.

Dans une variante préférée de l'invention, la résine est un mélange polypropylène et caoutchouc partiellement réticulé.

Les caractéristiques thermomécaniques de
20 cette résine sont les suivantes :

Densité ASTM D 1505	0,89g/cm ³
Indice de fusion ASTM D 1238 (230° C, 10kg)	50g/10 minutes
25 Module de flexion ASTM D 790	500kg/cm ²

Les quantités à introduire dans la matrice sont comprises entre 5 et 25 parties en poids, de
30 préférence de 10 à 15 parties en poids. En effet, en dessous de 5 parties en poids, l'exudation des faibles masses moléculaires de la matrice continue d'apparaître ; et, au dessus de 25 parties en poids, la viscosité du polymère ajouté modifie suffisamment la
35 viscosité de la matrice pour rendre la composition

inutilisable en slush molding car la composition ne fond plus (résultat obtenu à partir d'une poudre de granulométrie moyenne centrée sur 250 μ m et tamisée à 300 μ m). A la température de 240° C la matrice avec la même granulométrie fond ainsi que le mélange avec 10 ou 15 parties en poids/résine, tandis que le mélange avec 25 parties en poids de résine ne fond pas complètement.

Dans la composition selon l'invention l'agent de démoulage interne est choisi dans le groupe comprenant : la famille des dérivées montaniques et d'ester montaniques, les sels de stéarate, les amines, les amides, les résines d'hydrocarbure hydrogénées, les cires de polyéthylène, polypropylène et EVA (Copolymère éthylène / acétate de vinyle) les résines de copolymérisation de monomères aliphatiques et/ou aromatiques.

Les agents de démoulage interne sont introduits lors d'une phase de mélange. Les mêmes essais en introduisant les agents de démoulage interne dans une seconde opération de mélange (la première opération de mélange correspond à la stabilisation et la coloration du mélange de polymère sorti du réacteur) ou en introduisant les agents de démoulage interne dans la première opération de mélange ont donné des résultats similaires dans l'application de slush molding.

La technique du greffage chimique en extrudeuse a aussi été essayée, ainsi que le post-greffage, après mélange et/ou broyage, donc sur granulé et sur poudre. Par exemple, bain d'acide acrylique pour le post-greffage et monomères acrylate ou anhydride maléique pour le greffage en extrudeuse.

Les résultats sur ces essais d'agents de démoulage interne ont amenés la Demanderesse à préférer pour une formulation industrielle un mélange de

stéarate de calcium et d'éthylène bis-stéaramide (EBS) ou bien l'un ou l'autre seulement de ces composants selon les propriétés souhaitées.

En outre, l'avantage important de ces deux agents de démoulage interne par rapport à un de la famille des polysiloxanes est de rendre possible le laquage ultérieur des peaux obtenues par le procédé de slush molding, de préférence un laquage polyuréthane bicomposant, ou un greffage chimique en surface pour améliorer certaines caractéristiques de surface des peaux (résistance abrasion/rayure, résistance solvants), ou tout autre traitement de la peau (peinture localisée) ou faciliter l'utilisation de celle-ci dans une conception (collage possible).

Pour le laquage, il s'est avéré que l'opération de pulvérisation d'un primer n'est pas obligatoirement nécessaire pour obtenir une bonne adhésion de la laque polyuréthane sur la peau ; le choix et la quantité utilisée d'agent de démoulage interne rend possible cette adhésion.

Dans une variante préférée de l'invention, les agents de démoulage interne retenus après une évaluation comparative de tous ceux mentionnés ci-dessus sont le stéarate de calcium et l'éthylène-bis-amides (EBS).

Les caractéristiques de ces additifs sont les suivantes :

a) stéarate de calcium :
poudre fine de sel de calcium d'acide stéarique
poids spécifique apparent 0,18 à 0,22g/litre
point de fusion 150 à 160° C

Le sel est obtenu par précipitation dans un grand volume d'eau, ce qui a pour effet de conférer au

produit une grande finesse et donc une efficacité maximum pour son utilisation en dispersion dans l'invention, à savoir, lors du malaxage de la matrice avec ses additifs dans la double vis de mélange.

5 b) Ethylène-bis-amides (EBS) :

Forme physique : petites billes

Point de fusion : 140 à 145° C

10 Pour obtenir le plus faible coût économique (en particulier pour diminuer le temps de cycle en diminuant la température de dépôt de la poudre sur le moule chaud ou en diminuant le temps de gélification sans obtenir une peau poreuse), on utilise une synergie provenant de l'emploi des deux additifs dans la composition retenue, c'est-à-dire la matrice avec 10 %
15 de résine.

En effet, une étude expérimentale a montré que le stéarate de calcium joue effectivement le rôle d'agent de démoulage, c'est-à-dire qu'il vient se placer à l'interface moule/matière, tandis que l'EBS
20 joue le rôle de réducteur de viscosité du mélange à chaud. En d'autres termes, lors de la transformation, l'EBS avec sa faible viscosité intrinsèque permet la migration du stéarate de calcium, finement dispersé dans le mélange, vers l'interface moule/matière car
25 l'EBS diminue fortement la viscosité à chaud de la matrice.

Le stéarate de calcium est aussi utilisé pour une de ses propriétés connues : agent d'antioxydation des polypropylènes. En effet, l'emploi du stéarate de calcium comme agent de démoulage permet de prévenir, à
30 la surface de la peau, une forte dégradation oxydante qui est liée au long temps de chauffage à haute température subi par le polymère. Une dégradation oxydante de la surface diminuerait en effet les
35 caractéristiques relatives à la surface comme la

résistance à la rayure et à l'abrasion ou comme la résistance aux solvants.

Les quantités à mettre en oeuvre pour démouler la pièce sont de 0,1 à 5 parties en poids pour l'EBS et de 0,1 à 5 parties en poids pour le stéarate de calcium, de préférence 0,2 à 1 partie en poids pour l'EBS et de préférence 0,2 à 1 partie en poids pour le stéarate de calcium pour 100 parties en poids de mélange retenu (90 % de matrice + 10 % de résine).

Il s'est avéré que pour obtenir une migration optimale du stéarate de calcium vers l'interface moule/matière, il est nécessaire d'introduire la même quantité d'EBS que de stéarate de calcium.

On peut utiliser l'EBS ou le stéarate de calcium seul, ou bien dans un rapport quantité d'EBS/quantité de stéarate différent de 1, mais les temps de cycle sont plus longs et/ou la facilité de démoulage plus faible que dans le cas du ration égal à 1, qui représente donc un optimum technico-économique.

Dans le cas du rapport égal à 1, si les quantités d'EBS et de stéarate de calcium sont inférieures à 0,2 partie en poids pour 100 parties en poids de mélange retenu, l'effet sur la facilité de démoulage est faible. Si les quantités d'EBS et de stéarate de calcium sont supérieures à 1 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange retenu, la quantité de stéarate de calcium à la surface de la peau est très importante ce qui provoque un bon démoulage mais une diminution des propriétés mécaniques de la surface de la peau. En effet le stéarate de calcium ayant des propriétés mécaniques intrinsèques nulles, un excès de celui-ci à la surface de la peau détériore la résistance à l'abrasion et à la rayure de la surface de la peau.

Deux exemples de compositions selon

l'invention, donnés à titre non limitatif, pouvant être utilisés industriellement sur des moules de slush molding sont les suivants :

Composition A :

5 90 parties en poids de matrice (commercialisée par la société Himont, référence Hifax CA131G)

 10 parties en poids de résine (commercialisée par la société Mitsui Petrochemical, référence Milastomer 6030N)

10 0,3 partie en poids EBS (commercialisée par la société Croda, référence crodamide EBS)

 0,3 partie en poids stéarate de calcium (commercialisée par la société MSG Europe, référence Moulex 254).

15 Composition B :

 90 parties en poids de matrice (commercialisée par la société Himont, référence Hifax CA131G)

 10 parties en poids de résine (commercialisée par la société Mitsui Petrochemical, référence Milastomer 6030N)

20 0,6 partie en poids EBS (commercialisée par la société Croda, référence crodamide EBS)

 0,6 partie en poids stéarate de calcium (commercialisée par la société MSG Europe, référence Moulex 254).

25 Ces compositions A et B sont réalisées sur une extrudeuse de préférence bi-vis. L'obtention d'une poudre de granulométrie maximale 300 μ m est réalisée par le broyage cryogénique à l'azote liquide, des granulés du mélange. Le broyage des compositions A et B

30 consomment 2 à 3kg d'azote liquide par kg de granulés selon le type de broyeur cryogénique, et la température du granulé lors du broyage est comprise entre -40° C et -70° C.

35 Des essais ont montré que le broyage

cryogénique de ce type de composition produit des particules qui ont des formes microscopiques anguleuses. Par contre, la forme microscopique des particules de PVC utilisées pour le slush molding est généralement proche d'une sphère ce qui s'explique par le mode de fabrication de la poudre (fine "poussières" de PVC rigide agglutinées entre elles par des plastifiants dans un lit fluidisé). Les essais réalisés sans additif pour améliorer l'écoulement de la poudre ont donné des épaisseurs de peaux comprises entre 1 et 1,5mm pour les compositions A et B et de fortes irrégularités d'épaisseur sur la peau obtenue par le procédé de slush molding. Les moules utilisés pour ces essais ont une épaisseur de 3mm de nickel. La température de dépôt sur une plaque est de $230^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C. Par contre, sur un moule, la forte dispersion de la température sur le moule provient principalement du mode de chauffage (chauffage à flamme direct à partir de gaz propane) et en second lieu de l'irrégularité de l'épaisseur du moule. Le temps de gélification de la matière dans l'étuve à 350° est compris entre 30 secondes et 1 minute. Le refroidissement du moule et de la peau est réalisé par aspersion d'eau à température ambiante sur le moule encore chaud.

Pour éviter les surépaisseurs locales de polymère et pour diminuer l'épaisseur des peaux (c'est-à-dire diminuer l'engagement matière) et pour améliorer l'écoulement de la poudre quelque soit la forme du moule (c'est-à-dire améliorer la régularité de l'épaisseur), des recherches ont été effectuées sur les additifs à introduire dans les poudres obtenues à partir des compositions A et B. Différents types d'agents d'écoulement de poudre ont été utilisés : talc, silice, bille de verre, alumine. La plupart de ces matériaux obtenus par broyage fin (poudre très fine

mais forme microscopique des particules anguleuse) ou par précipitation (poudre fine ou très fine avec une forme microscopique quasi sphérique) ont montré les deux problèmes suivants :

5 a) même à très faible taux dans la poudre, 0,1 partie en poids pour 100 parties en poids de poudre de polymère broyé, ces matériaux pour faciliter l'écoulement de la poudre peuvent réapparaître en surface de la peau (apparition de petits points blancs
10 en surface dans le cas de silice, talc) d'où un problème de miscibilité à résoudre.

 b) Pour obtenir un bon écoulement de la poudre, la plupart de ces matériaux nécessite des quantités à utiliser de l'ordre de 0,5 partie en poids
15 minimum pour 100 parties en poids de poudre. Or, même à ce taux relativement faible, ces additifs d'écoulement provoquent des porosités superficielles ou traversantes sur la peau, en plus du problème précédent.

 Dans les deux cas, le mélange des additifs d'écoulement avec la poudre mère a été réalisé sur un
20 mélangeur classique rapide, type Henschel.

 L'amélioration de l'écoulement de la poudre mère par des additifs fusibles lors du process (type stéarate de zinc ou de calcium) a aussi été essayée
25 mais sans succès, car ce type d'additif est généralement "gras" comme la poudre mère. La quantité pour légèrement améliorer l'écoulement est importante, ce qui détruit les propriétés thermomécaniques de la peau ainsi que son aspect (défaut d'aspect de la peau
30 dû à des points brillants en surface correspondant à la fusion de l'additif).

 Pour résoudre simultanément ces deux problèmes, la composition selon l'invention comprend en outre un agent d'écoulement pour les poudres provenant
35 du cryobroyage des compositions A et B ou bien utilisé

comme agent de co-broyage pour augmenter le rendement et l'efficacité du broyage. Cet agent est une silice précipitée - et donc avec une forme des particules quasi sphérique - et greffée en surface par un silane ou une huile de silicone. Le greffage surfacique de la particule, de préférence avec de l'huile de silicone permet d'abaisser localement suffisamment la viscosité à chaud de la matière plastique pour permettre à la particule de silice de pénétrer dans la peau. Le greffage surfacique de la particule permet aussi à la silice d'avoir un caractère hydrophobe prononcé, proche de celui de la matrice. Ce greffage en surface de la silice permet aussi d'employer beaucoup plus de silice pour améliorer l'écoulement sans trop altérer la propriété de fusion naturelle de la matière plastique. La quantité employée de ce type d'agent est comprise entre 0,1 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de composition, de préférence 0,2 à 1 partie en poids. Les compositions A et B ont été développées avec 0,5 partie en poids de cet agent. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- poudre blanche meuble hydrophobe
 - surface BET DIN 66131 90m²/g
 - grandeur moyenne des agglomérats 5 µm
 - densité tassée DIN ISO 787/XI 100 g/l
- (substance non tamisée)

L'invention concerne également les articles montés obtenus par la mise en oeuvre de l'invention. A titre d'exemple non limitatif, des planches de bord moussées ont été réalisées à partir des compositions A et B décrites ci-dessus. Ces planches de bord ont été soumises à des tests reflétant l'exigence des constructeurs automobiles pour de telle pièces. Le tableau ci-dessous mentionne la désignation de l'essai et les caractéristiques imposées.

METHODE D'ESSAI	DESIGNATION DE L'ESSAI	CARACTERISTIQUE IMPOSEE
1	Epaisseur	Pas d'expérience spécifique. Se reporter aux plans.
2	Stabilité thermique à 130° C	>= 90mn
3	Vieillessement à la chaleur	après 100h à 120° C : aucune altération d'aspect.
4	Volatilité des adjuvants 72h à 35° C	< 20g/m ²
5	Traction, allongement rupture	pas d'exigence
5	Traction après 250h à 120° C allongement rupture	supérieur ou égal à 50 % de la valeur initiale
6	Tenue à l'humidité (4 cycles A) 16h à 40° C 95 % HR-6h à 25° C	Pas de décollement du rembournement ou changement de couleur.
7	Vieillessement à l'humidité 72h à 55° C 95 % HR	Aucune dégradation, durcissement ou changement de couleur.
8	Combustibilité	< 100mm/mn
9	Vieillessement à la lumière	Après 150h cotation à l'échelle des bleus 6/7 ; après 300h : aucune dégradation, perte d'adhésion ou de souplesse.
10	Tenue au frottement et aux agents de nettoyage	dégrad. dégorç.
	à sec	5 5
	eau savonneuse	5 > 2
	alcool	2-4 > 2
	heptane	2-4 > 2
11	Résistance au choc à -10° C (sur pièce finie)	200g/50cm pas de rupture ou fissure
12	Cohésion (pelage à angle droit)	0,5 daN/5cm
13	Résistance à l'abrasion après 1h	La peau ne doit subir aucune modification
14	Marquage par indentation	Pas d'empreinte visible
15	Ensoleillement	Brillance inférieure à 3

METHODE N° 2

Les compositions A et B sur peaux recouvertes d'une laque polyuréthane bicomposant classique ont passées le test. Les peaux des compositions A et B non
5 laquées ne passent pas ce test, en effet on observe une forte élévation de la brillance et une disparition partielle du grain de la peau.

METHODE N° 3

Les peaux laquées et non laquées passent ce
10 test pour les compositions A et B.

METHODE N° 4

Ce test n'a été réalisé que sur les peaux de la composition A.

15	PEAUX	VOLATILITE DES ADJUVANTS
		(g/m ²)
	. non laquée	2,1
	. laquée	2,6

METHODE N° 5

Exigence A < 50 %

COMPOSITION	A non laquée	A laquée	B non laquée	B laquée
. AVANT VIEILLISSEMENT				
Section (mm)	5,69	5,84	5,76	5,66
Epaisseur	0,99	1,00	1,14	1,06
Contrainte (N)	13,33	14,75	14,70	17,88
Allongement (%)	255,67	125,04	246,41	162,60
Ecart-type sur allongement	(96,78)	(44,39)	(78,82)	(18,57)
. APRES 166 HEURES A 120° C				
Section (mm)	5,69	5,42	5,69	6,02
Epaisseur	1,00	1,09	1,13	1,10
Contrainte (N)	11,27	12,92	14,37	14,33
Allongement (%)	125,69	81,42	155,43	83,41
Ecart-type sur allongement	(41,78)	(29,39)	(33,52)	(12,05)
Ecart-contrainte (av-ap)*/av*	15,40 %	12,41 %	2,24 %	19,85 %
Ecart-allongement (av-ap)*/av*	50,84 %	34,88 %	36,92 %	48,70 %
-> = A				
. APRES 260 HEURES A 120° C				
Section (mm)		5,03		5,56
Epaisseur		1,03		1,12
Contrainte (N)		13,13		15,58
Allongement (%)		90,27		101,88
Ecart-type sur allongement		(7,98)		(22,30)
Ecart-contrainte (av-ap)*/av*		11,00 %		12,30 %
Ecart-allongement (av-ap)*/av*		27,80 %		37,30 %
-> = A				

: av : avant ; ap : apres

En parallèle, le brillant et la couleur ont été mesurés.

~OBSERVATION DU BRILLANT :

MATERIAUX	INITIAL	APRES 166H	APRES 260H
A brut	1,2	2,6	
A laquée	1,6	2,2	2,3
B brut	1,1	2,8	
B laquée	1,5	2,0	2,0

OBSERVATION DE LA COULEUR :

COMPOSITION DES PEAUX	A non laquée	A laquée	B non laquée	B laquée
L avant vieillissement	25,63	28,18	25,23	27,80
L après 166h à 120° C	26,28	28,03	26,19	27,66
L après 260h à 120° C		28,09		27,84
a avant vieillissement	-0,04	-0,12	-0,06	-0,12
a après 166h à 120° C	-0,10	-0,21	-0,06	-0,16
a après 260h à 120° C		-0,14		-0,18
b avant vieillissement	-0,36	-0,74	-0,33	-0,60
b après 166h à 120° C	-0,32	-0,27	-0,34	-0,28
b après 260h à 120° C		-0,19		-0,12

METHODE N° 6 ET 7

Ce type de test a été réalisé (résistance à l'humidité), mais les conditions retenues étaient différentes de ces deux méthodes.

METHODE N° 8

L'exigence dans ce test est d'obtenir des vitesses de propagation de la flamme inférieures à 100mm/minute (matériaux appartenant à la catégorie E). L'évaluation de cette valeur a été étudiée en fonction de la quantité d'agent d'écoulement conforme à l'invention introduite dans la poudre.

	RESULTAT SUR LA COMPOSITION B	VITESSE MM/MN
15	. B laquée avec 0,2g d'A.E. *	21,11
	. B laquée avec 0,5g d'A.E. *	25,21
	. B laquée avec 1,0g d'A.E. *	30,60
	. B non laquée avec 1,0g d'A.E. *	66,70

* A.E. : Agent d'Ecoulement

NB : La quantité d'agent d'écoulement introduite correspond à 100g de composition B en poudre.

METHODE N° 9

Exposition en Xenotest 300 heures avec cotation
intermediaire a 150 heures.

	150 HEURES		300 HEURES	
	échelle des bleus	échelle des gris	échelle des bleus	échelle des gris
5 A non laquée	6/7	4	6/7	4
A laquée	7	4/5	> 7	5
B non laquée	6/7	4	6/7	3/4
10 B laquée	7	4/5	> 7	5

METHODE N° 10

A laquée :

	FROTTEMENT	INDICE DE DEGRADATION		INDICE DE DEGORGEMENT	
	AGENT	NORME	MESURE	NORME	MESURE
15 A sec		5	5	> ou = 4-5	5
Eau - savon		5	5	> 2	5
Heptane tec.	> ou = 4		1/2	> 2	1/2-2
Ethanol (95°)	ou = 4		1	> 2	5
20 Essence F	> ou = 4		2/3	> 2	2/3

A non laquée :

	FROTTEMENT	INDICE DE DEGRADATION		INDICE DE DEGORGEMENT	
	AGENT	NORME	MESURE	NORME	MESURE
25 A sec		5	5	> ou = 4-5	4/5-5
Eau - savon		5	5	> 2	4/5-5
Heptane tec.	> ou = 4		2/3-3	> 2	1-1/2
Ethanol (95°)	> ou = 4		3/4	> 2	4/5
Essence F	> ou = 4		4/5	> 2	1-1/2

Les mauvais résultats des peaux laquées vis-à-vis de l'éthanol sont imputables à une réticulation incomplète de la laque polyuréthane car ces essais ont été réalisés sur des moyens de pulvérisation et de pré-mélange de la laque comme ceux d'un laboratoire et non ceux d'un atelier de production.

B laquée :

FROTTEMENT	INDICE DE DEGRADATION		INDICE DE DEGORGEMENT	
	NORME	MESURE	NORME	MESURE
A sec	5	5	> ou = 4-5	5
Eau + savon	5	5	> 2	5
Heptane tec.	> ou = 4	1/2	> 2	1/2-2
Ethanol (95°)	> ou = 4	1	> 2	5
Essence F	> ou = 4	1-1/2	> 2	2

B non laquée :

FROTTEMENT	INDICE DE DEGRADATION		INDICE DE DEGORGEMENT	
	NORME	MESURE	NORME	MESURE
A sec	5	5	> ou = 4-5	5
Eau + savon	5	5	> 2	5
Heptane tec.	> ou = 4	1/2	> 2	1/2-2
Ethanol (95°)	> ou = 4	4/5	> 2	5
Essence F	> ou = 4	#	> 2	1

METHODE N° 11

Ce test n'a pas pu être réalisé sur une pièce finie complète.

METHODE N° 12

La valeur minimale de l'effort de pelage doit être

supérieure ou égale 3N, soit 0,5daN, pour une largeur de 50mm, en tout point de la pièce.

B laquée 3,25daN

D laquée 3,40daN

5 Ces valeurs peuvent être obtenues soit en utilisant une colle polyuréthane associée ou non à un primer, soit en utilisant un traitement plasma froid différé d'azote.

METHODE N° 13

10 L'exigence est 2 unités de différence au maximum pour la brillance entre la mesure initiale et la mesure après le test.

	BRILLANCE		
	AVANT	APRES	ECART
15 A laquée	2,1	3,2	1,1
B laquée	1,7	2,6	0,9

METHODE N° 15

20 * 15 cycles, de 12 heures chacun, dont 6 heures à 105° C ou 110° C, suivant le véhicule.

	A non laquée	A laquée	B non laquée	B laquée
25 BRILLANCE				
après ensoleillement	2,8	2,0	3,7	2,6
COULEUR				
E avant ensoleillement	25,63	28,18	25,23	27,80
E après ensoleillement	26,46	27,87	25,83	27,70

S

a avant ensoleillement	-0,04	-0,12	-0,06	-0,12
a après ensoleillement	-0,09	-0,17	-0,08	-0,13
b avant ensoleillement	-0,36	-0,74	-0,33	-0,60
b après ensoleillement	-0,38	-0,34	-0,42	-0,29

REVENDEICATIONS

1. Composition de poudre d'élastomère polyoléfinique pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 5 - de l'ordre de 95 à 75 parties en poids, de préférence de l'ordre de 85 à 90 parties en poids d'une matrice comprenant un mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène ;
- 10 - de l'ordre de 5 à 25 parties en poids, de préférence de l'ordre de 10 à 15 parties en poids d'une résine ayant un début de plage de fusion supérieur à 140° C et/ou un point de ramollissement bille/anneau supérieur à 125° C, ladite résine ayant notamment pour
- 15 fonction d'éviter l'exudation des faibles masses moléculaires du caoutchouc ;
- au moins un agent de démoulage interne choisi notamment parmi ceux rendant possible le laquage ultérieur des peaux obtenues par ledit procédé de
- 20 moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud, ledit agent de démoulage interne étant dans une quantité comprise entre 0,1 et 5 parties en poids, de préférence entre 0,2 et 1 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange constitué par ladite
- 25 matrice et ladite résine.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange en réacteur de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène comprend de l'ordre de 40 à 95 % en poids, de
- 30 préférence de l'ordre de 70 à 80 % en poids de caoutchouc éthylène-propylène.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la matrice comprend (i) de l'ordre de 20 à 40 % en poids d'un homopolymère
- 35 cristallin de polypropylène ou d'un copolymère

cristallin de propylène avec 2 à 5 % en poids d'éthylène et (ii) de l'ordre de 60 à 80 % en poids d'une fraction copolymère contenant 60 à 85 % en poids de propylène et 15 à 40 % en poids d'éthylène, ayant
5 une solubilité dans le xylène comprise entre 80 % et 100 % à 20° C.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la matrice
10 a un indice de fusion (ASTM D 1238L ; 230° C ; 2,16 kg) compris entre 15 et 100g/10mn, de préférence compris entre 25 et 50g/10mn.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la matrice
15 a une densité (ASTM D 1505) de l'ordre de 0,89g/cm³, un module flexion (ASTM D 790) de l'ordre de 70 MPa, une contrainte au seuil d'écoulement (ASTM D 638) supérieure à de l'ordre de 450 %, une résistance au choc sur barreau entaillé (ASTM D 256) supérieure à de l'ordre de 500 J/m à 0° C, une température de déflexion
20 à la chaleur (ASTM D 648) de l'ordre de 44° C.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la résine
est choisie dans le groupe comprenant les caoutchoucs éthylène-propylène-diène monomère et éthylène-propylène
25 non réticulés ou partiellement réticulés, des polypropylènes contenant des caoutchoucs partiellement ou complètement réticulés, seuls ou en mélange entre eux.

7. Composition selon la revendication 6,
30 caractérisée en ce que la résine est un mélange comprenant du polypropylène et du caoutchouc partiellement réticulé.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que la résine a une densité (ASTM D
35 1505) de l'ordre de 0,89g/cm³, un indice de fusion

(ASTM D 1238 ; 230° C ; 10 kg) de l'ordre de 50g/10mn et un module de flexion (ASTM D 790) de l'ordre de 500kg/cm².

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'agent de démoulage interne est choisi dans le groupe comprenant la famille des dérivés montaniques et d'esters montaniques, les sels de stéarate, les amines, les amides, les résines d'hydrocarbure hydrogénées, les
10 cires de polyéthylène, de polypropylène et de copolymère éthylène/acétate de vinyle, les résines de copolymérisation de monomères aliphatiques et/ou aromatiques, seuls ou en mélange entre eux.

15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent de démoulage interne est choisi dans le groupe comprenant le stéarate de calcium et l'éthylène bis-amides seuls ou en mélange entre eux.

20 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le stéarate de calcium se présente sous la forme d'une poudre fine, ayant un poids spécifique apparent de 0,18 à 0,22g/l et un point de fusion de 150 à 160° C.

25 12. Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le stéarate de calcium est un agent d'antioxydation des polypropylènes.

 13. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'éthylène bis-amides se présente sous la forme de petites billes ayant un point de fusion de 140 à 145° C.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le rapport de la quantité d'éthylène bis-amides sur la quantité de stéarate de calcium est égal à 1.

35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle

comprend environ 90 parties en poids de matrice, environ 10 parties en poids de résine, environ 0,3 partie en poids d'éthylène bis-amides et environ 0, 3 partie en poids de stéarate de calcium.

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 90 parties en poids de matrice, environ 10 parties en poids de résine, environ 0,6 partie en poids d'éthylène bis-amides, environ 0, 6
10 partie en poids de stéarate de calcium.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent d'écoulement de poudre.

15 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que la quantité d'agent d'écoulement de poudre présente dans la composition est comprise entre 0,1 et 5 parties en poids, de préférence 0,2 à 1 partie en poids pour 100 parties en poids de composition.

20 19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement de poudre se présente sous la forme d'une poudre blanche hydrophobe, ayant une surface BET de l'ordre de $90\text{m}^2/\text{g}$, une grandeur moyenne des agglomérats de l'ordre de 5
25 p μm et une densité tassée DIN ISO 787/XI de l'ordre de 100g/l.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement de poudre est une silice précipitée
30 greffée en surface par un silane ou une huile de silicone.

21. Article moulé, caractérisé en ce qu'il est obtenu par la mise en oeuvre d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

35 22. Procédé de fabrication d'une composition

selon l'une quelconque des revendications 1 à 20,
caractérisée en ce que

5 - on effectue le mélange des constituants de
la composition au moyen d'une extrudeuse, notamment une
extrudeuse bi-vis ;

 - on effectue un broyage cryogénique des
granulés du mélange dans des conditions telles que l'on
obtienne une granulométrie maximale de poudre de
l'ordre de 300 μm .

10 23. Procédé selon la revendication 22,
caractérisé en ce qu'on effectue le broyage cryogénique
au moyen d'azote liquide.

 24. Procédé selon la revendication 22 ou 23,
caractérisé en ce que la température du granulé lors du
15 broyage cryogénique est comprise entre -40°C et
 -70°C .

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 479 580 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.) * revendications *	1-24

A	US-A-4 912 148 (TONG YANG NYLON CO., LTD) * colonne 4, ligne 1 - ligne 11; revendications *	1-24

A	WO-A-90 02154 (HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT) * page 8, ligne 17 - ligne 20; revendications *	1-24

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 Mars 1995		Clemente Garcia, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		